Ueber

p - Nitrophenylmethyloxybiazolon

und

einige seiner Umsetzungsprodukte.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Hermann Haase, Apotheker

aus Bahn (Pommern).

Rostock.

Universitäts - Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0196

Als eine sehr wichtige und in der Folge ausserordentlich fruchtbare Entdeckung auf dem Gebiete der organischen Chemie hat sich die Auffindung der Hydrazine erwiesen, welche wir den Untersuchungen von Emil Fischer verdanken. Die Hydrazine sind Abkömmlinge des lang gesuchten und 1887 von Curtius aufgefundenen Diamins; sie sind organische Basen und haben in ihrem ganzen chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Aminen, von denen sie sich aber einerseits durch ihre Reduktionsfähigkeit, andererseits durch ihr Verhalten Aldehyden, Ketonen und ähnlichen Verbindungen gegenüber[1]) ganz wesentlich unterscheiden.

Nicht zufällig gelangte Fischer zu diesen wichtigen Körpern. 1859 hatte P. Gries die Diazoverbindungen entdeckt, und vielfache Versuche waren bereits gemacht worden, dieselben zu reducieren. In der That hatten auch schon Strecker und Roemer ein Derivat — eine Sulfosäure — des Phenylhydrazins in Händen gehabt.[2]) Diese Forscher erhielten durch Einwirkung von überschüssigem sauren Kaliumsulfit auf Diazobenzolsulfosäure und Kochen der Lösung mit Salzsäure die Verbindung

$$C_6H_8N_2SO_3.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 887; 16, 661; 2241; 17, 572; 579; 20, 821.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 784.

Indem sie den Diazobenzolsalzen die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \equiv N \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; R \end{array}$$

ertheilten und eine einfache Reduktion annahmen, gelangten sie für diesen Körper zu der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4-NH_2-NH \\ \quad\;\; \diagdown \\ \quad\;\; SO_3H. \end{array}$$

Durch Einwirkung von überschüssigem sauren schwefligsauren Kali auf Diazobenzolchlorid erhielten dieselben ferner das Kaliumsalz einer Säure

$$C_6H_8N_2SO_3,$$

die mit der eben genannten Verbindung isomer ist, sich aber von dieser wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie eben Säure ist, während die andere neutralen Charakter besitzt. An beiden fiel ihnen die ausserordentliche Reduktionsfähigkeit auf.

Schon früher hatten Schmitt und Glutz[3]) beim Kochen von o- und m-Diazophenol mit concentrierter Kaliumbisulfitlösung gelb gefärbte, nicht reducierende Salze

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N_2SO_3K+H_2O \\ \quad\;\; \diagdown \\ \quad\;\; OH \end{array}$$

erhalten, Salze also, die sich von den vorgenannten — abgesehen von der Hydroxylgruppe — durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschieden.

Die Verschiedenheit erregte Fischer's Interesse; er widmete sich der Untersuchung dieser Körper, und seinen, viele Jahre umfassenden, hervorragenden Arbeiten haben wir in allererster Linie die Kenntnis der Hydrazine und ihrer mannigfaltigen Derivate zu danken.

---

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 51.

Fischer wiederholte zunächst die Versuche von Schmitt und Glutz, sowie diejenigen von Strecker und Roemer[4]). Er fand, dass je nach den Bedingungen, unter denen die Einwirkung des schwefligsauren Alkali auf die Diazoverbindung statt hat, Repräsentanten der einen oder der anderen Körperklasse, oder ein Gemenge beider entstehen. Liess er die berechnete Menge sauren, oder besser noch neutralen Kaliumsulfits in der Kälte auf Diazobenzolsalze einwirken, so entstand $C_6H_5N_2SO_3K$ – diazobenzolsulfosaures Kali –; wendete er aber überschüssiges Kaliumsulfit an und erhitzte einige Zeit, oder reducierte mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhielt er die um zwei Wasserstoffatome reichere, farblose Verbindung $C_6H_5N_2H_2SO_3K$ — phenylhydrazinsulfosaures Kali.

Letzteres Salz führte Fischer anfänglich durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Dibenzoylphenylhydrazin über und gewann hieraus durch Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr Phenylhydrazin. Sehr bald fand er aber, dass sich diese Operationen umgehen lassen, dass sich schon beim Kochen des phenylhydrazinsulfosauren Kali mit starker Salzsäure Phenylhydrazinchlorhydrat, und zwar in theoretischer Menge, bildet:

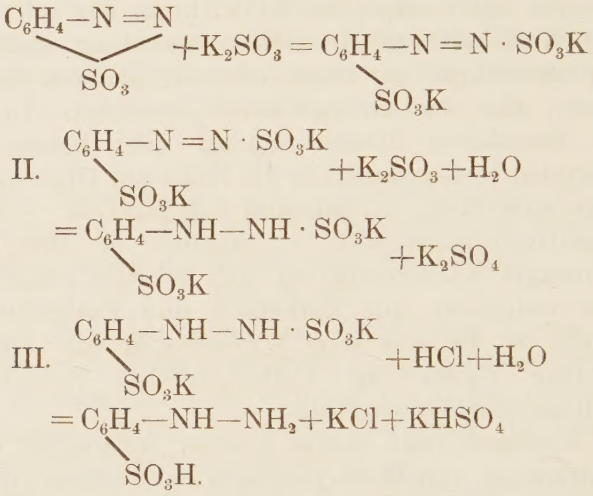
$$C_6H_5N_2H_2SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl + KHSO_4.$$

Nach dieser Wahrnehmung bot die Erkennung der Konstitution und Entstehungsweise der Streckerschen Hydrazinsulfosäure keine Schwierigkeit mehr; es sind wie bei der Synthese des Phenylhydrazins auch hier drei Phasen zu unterscheiden: zunächst findet eine Anlagerung des schwefligsauren Alkali

---

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 589; Ann. d. Chemie u. Pharm. 190, 73; Fischer: Über arom. Hydrazinverbindungen. 1875.

statt, sodann erfolgt die Reduktion zur Hydrazinverbindung, endlich — durch Kochen mit Salzsäure — die Abspaltung des schwefligsauren Alkali:



Fischer erkannte auch den Zusammenhang der neuen Körper mit dem 1863 von A. W. v. Hofmann entdeckten Hydrazobenzol, d. i. symm. Diphenylhydrazin, und nannte in Anlehnung an dieses, sowie in Berücksichtigung mehrfacher an die Amine erinnernden Eigenschaften, die Körperklasse Hydrazine. Er führte dann eine den Ammoniakbasen entsprechende Nomenklatur durch, indem er die hier gebräuchlichen Endungen -amin, -amid, -ammonium in -azin, -azid, -azonium etc. umwandelte; für Kohlensäurederivate ergaben sich demnach die Bezeichnungen -carbazid, -sulfocarbazid etc., solche Derivate der letzteren, welche neben einem Hydrazinrest noch die Amidogruppe enthalten, kennzeichnete er durch die Vorsilbe „semi“.

In den folgenden Jahren wurden noch mehrere Synthesen des Phenylhydrazins aufgefunden, von denen aber nur die von V. Meyer und Lecco

veröffentlichte praktische Bedeutung gefunden hat. Diese Forscher erhielten das Phenylhydrazin durch Reduktion von Diazobenzolchlorid mittelst einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure[5]):

$C_6H_5N_2Cl + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl = C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl + 2\,SnCl_4$

eine Methode, die in manchen Fällen, z. B. bei den Naphtylhydrazinen, bessere Resultate liefert, als die Fischer'sche, und vor dieser besonders bei kleineren Arbeiten wegen ihrer Eleganz den Vorzug verdient.

Schon früher hatte Fischer selbst gefunden, dass sich Diazoamidokörper durch direkte Reduktion mittelst Zinkstaub und Essigsäure glatt in Hydrazine überführen lassen[6]):

$C_6H_5N_2 \cdot NHC_6H_5 + 2\,H_2 = C_6H_5N_2H_3 + C_6H_5NH_2$

eine Reaktion von allerdings nur theoretischem Interesse, insofern sie zeigt, dass Diazokörper in Verbindung mit der Amidogruppe sich Reduktionsmitteln gegenüber bedeutend stabiler verhalten, als die gewöhnlichen Diazosalze, denn letztere werden durch derartige energische Reduktion schon in der Kälte unter Eliminierung der beiden Stickstoffatome vollständig zersetzt.

Reychler endlich[7]) kehrte die Fischer'sche Synthese um, indem er zunächst schweflige Säure, dann Kaliumnitrit auf Anilin einwirken liess.

Wichtiger war die Aufgabe, eine Synthese der Hydrazine der Fettreihe zu finden, da hier den aromatischen Diazokörpern gleichwertige Verbindungen bisher unbekannt geblieben waren. Die Nitrosamine schienen Fischer ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Allerdings hatte man schon vor ihm verschiedentlich unternommen, dieselben zu

---

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976; V. Meyer u. Lecco, Darstellung des Phenylhydrazins. 1883.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 881; Ann. d. Chemie 190, 77.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2463.

reducieren, stets war man unter Eliminierung der Nitrosogruppe auf die secundären Amine zurückgekommen. Fischer liess sich jedoch durch die Misserfolge Anderer nicht von neuen Versuchen abhalten[8]), und in der That waren seine Arbeiten von Erfolg gekrönt. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln gelangte er bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure in erwärmter wässriger Lösung zu den erhofften Verbindungen — unsymmetrischen secundären Hydazinen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NO + 2\,H_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2 + H_2O.$$

Diese Synthese erwies sich in der Folge als eine ganz allgemeine, auch in der aromatischen Reihe brauchbare[9]). Anfangs allerdings arbeitete Fischer hier nur bei Anwendung von alkoholischer Lösung mit Erfolg, später stellte sich jedoch heraus, dass auch in wässriger Lösung gute Resultate zu erzielen waren[10]).

Ein symmetrisches Phenyl - Aethylhydrazin, welches nach dem Vorschlage von Michaelis als α-Phenyläthylhydrazin zu bezeichnen ist, erhielt Fischer neben der unsymmetrischen β-Verbindung durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin[11]).

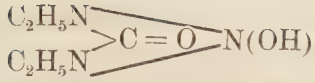
Auch die Synthese primärer fetter Hydrazine endlich gelang Fischer[12]). v. Zotta hatte durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf salpetersauren Diäthylharnstoff die Verbindung

$$C_5H_{11}N_3O_2$$

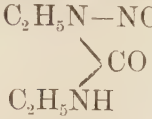
erhalten, der er die Formel

---

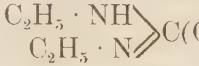
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1588; Ann. d Chem. 199, 283.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1642.
[10]) Ann. d. Chem. 236, 198.
[11]) Ann. d. Chem. 199, 325.
[12]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 111; Ann. d. Chem. 199, 283.



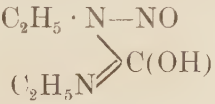
zuertheilte [13]). Fischer stellte fest, dass ihr die Formel



zukomme, aus der hervorgeht, dass die Bildung des Körpers nach dem für die Nitrosamine allgemein gültigen Schema erfolgt. Allerdings ist es auffallend, dass auch bei Anwendung von überschüssiger salpetriger Säure stets nur eine Nitrosogruppe eintritt, doch würde sich diese Erscheinung erklären, wenn man dem Diaethylharnstoff die unsymmetrische Formel

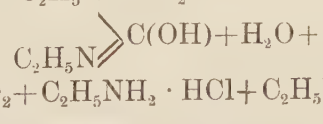


also dem v. Zotta'schen Nitrosodiäthylharnstoff die Formel



zuertheilt.

Diesen Nitrosodiäthylharnstoff unterwarf Fischer der Reduktion und erhielt bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung Diäthylhydrazinharnstoff, den er durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr in Aethylhydrazin, Aethylamin und Kohlendioxyd spaltete:



Später operierte Fischer statt des Diäthyl- mit dem Phenyläthylharnstoff, da sich herausstellte, dass

---

[13]) Ann. d. Chem. 179, 101.

die salpetrige Säure ausschliesslich auf die an das Aethyl gebundene Imidgruppe einwirkt [14]).

Strecker hatte bei Entdeckung seiner Phenylhydrazinsulfosäure für die Diazobenzolverbindungen die Formel

$$C_6H_5N \equiv N$$
$$|$$
$$R$$

aufgestellt [15]), wodurch er sich allerdings in Gegensatz zu der Mehrzahl seiner Zeitgenossen stellte, die nach wie vor für die Kekulé'sche Formel

$$C_6H_5N = N$$
$$|$$
$$R$$

sich erklärten. Bei Anwendung der Strecker'schen Formel gelangt man für Phenylhydrazin zu der Formel

$$C_6H_5NH_2 = NH,$$

während sich aus der Kekulé'schen Auffassung für jene Verbindung die Konstitution

$$C_6H_5NH—NH_2$$

ergiebt. Für die secundären Hydrazine leitete Erlenmeyer entsprechend der Strecker'schen Annahme die Formel

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!NH = NH$$

her, indem er von der Konstitution

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!N = N\!<\!\begin{matrix} \\ O \end{matrix}$$

für Nitrosamine ausging.

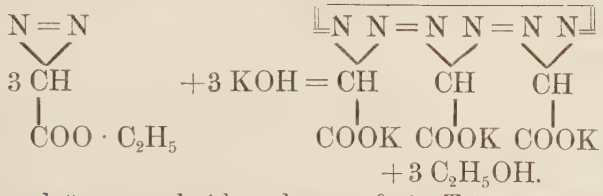
Fischer erklärte sich für die symmetrische Diazo-, resp. Hydrazinformel und begründete seine Ansicht

---

[14]) Ann. d. Chem. 199, 286.
[15]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 786.
[16]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1457.

eingehend[17]) — die beste Bestätigung erfuhr dieselbe durch die Auffindung des freien Hydrazins.

Curtius[18]) erhielt durch Einwirkung von Aetzkali auf Diazoessigester, indem drei Moleküle des Esters mit einander in Reaktion treten, „triazoessigsaures" Kali:



Mineralsäuren scheiden daraus freie Triazoessigsäure in orangegelben Tafeln aus, und deren wässrige Lösung, mit sehr verdünnter Schwefelsäure digeriert, wird unter Entfärbung in Hydrazin und Oxalsäure, resp. Kohlendioxyd und Ameisensäure gespalten:

$$C_3H_3N_6 \cdot (COOH)_3 + 6\,H_2O = 3\,C_2H_2O_4 + 3\,N_2H_4.$$

In Betreff der Konstitution des freien Hydrazins ist bei Berücksichtigung seiner Entstehungsweise und seines ganzen Verhaltens kein Zweifel möglich, ebenso liegen seine Beziehungen zu den Fischer'schen Körpern klar auf der Hand.

Zum besseren Verständnis der im experimentellen Theile beschriebenen Verbindungen möchte ich noch das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Schwefelkohlenstoff etwas eingehender erörtern. Beim Zusammenbringen beider Substanzen bildet sich unter starker Wärmeentwickelung phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin[19]):

$$2\,C_6H_5N_2H_3 + CS_2 = CS\begin{cases} N_2H_2 \cdot C_6H_5 \\ SH \cdot N_2H_3 \cdot C_6H_5. \end{cases}$$

Es ist das eine Reaktion, wie sie bei den Aminen

[17]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2842.

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1632; Journ. f. pr. Chem. 38, 398; Curtius: Über das Diamin. 1887.

[19]) Ann. d. Chem. 190, 114.

analog nur in der Fettreihe vorkommt, Aniline verhalten sich wesentlich anders; sie werden von Schwefelkohlenstoff nur sehr langsam angegriffen und liefern dann direkt unter Schwefelwasserstoffentwicklung den betreffenden Thioharnstoff. Oben genannte Verbindung geht beim Schmelzen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in Diphenylsulfocarbazid

$$CS\begin{cases}NH \cdot NH \cdot C_6H_5\\NH \cdot NH \cdot C_6H_5\end{cases}$$

über. Erwärmt man nun dieses mit alkoholischer Kalilauge, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung ein; ein Molekül des Carbazids wird oxydiert zu einem blauen, in Alkali mit rother Farbe löslichen Körper — dem Diphenylsulfocarbazon

$$CS\begin{cases}N=N \cdot C_6H_5\\NH-NH \cdot C_6H_5\end{cases}$$

— der sich vom Carbazid durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet; dieser Wasserstoff wirkt auf ein zweites Molekül des Carbazids reducierend ein und spaltet es in Phenylsulfosemicarbazid und Anilin:

$$CS\begin{cases}NH \cdot NH \cdot C_6H_5\\NH \cdot NH \cdot C_6H_5\end{cases}+H_2 = CS\begin{cases}NH \cdot NH \cdot C_6H_5\\NH_2+NH_2C_6H_5\end{cases}$$

Wird das Phenylsulfosemicarbazid, das auch aus salzsaurem Phenylhydrazin und Rhodanammonium erhältlich ist[20]), mit concentrierter Salzsäure im Einschlussrohr bei 120—130° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak die Verbindung

$$C_6H_5 \cdot N-NH$$
$$\diagdown\diagup$$
$$CS$$

— Phenylsulfocarbazin —, die sich gegen Alkali indifferent verhält[21]). Dieser Körper besitzt noch ein

[20]) Ann. d. Chem. 212, 324.
[21]) Ann. d. Chem. 212, 326.

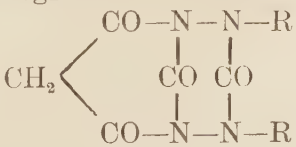
durch Alkyle bezw. Acidyle ersetzbares Wasserstoffatom und ist für die vorliegende Arbeit interessant, weil seine Säurederivate den Biazolonen isomer sind, deren einer Repräsentant — das Phenylmethyloxybiazolon — den Ausgangspunkt für den nachfolgenden experimentellen Teil bildet.

Vor einigen Jahren gelangten nämlich Freund und Goldsmith[22]), gleichfalls das von Fischer erschlossene Gebiet bearbeitend, durch Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide zweibasischer Säuren zu einer Reihe gut charakterisierter Verbindungen, in denen zwei mal zwei Wasserstoffatome der beiden Hydrazinreste durch je eine Carbonylgruppe ersetzt waren:

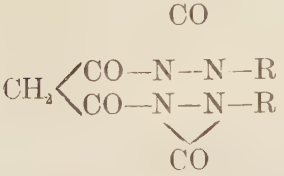
$$\underbrace{(C_6H_5N_2H_2)_2 \cdot (CO)_2CH_2}_{\text{Malonylhydrazid}} + 2\,COCl_2$$

$$= [C_6H_5N_2(CO)]_2 \cdot (CO)_2CH_2 + 4\,HCl.$$

Für die Malonylverbindung schienen zunächst folgende zwei Formeln möglich:



und



Später fand man, dass Phosgen auf Hydrazide einbasischer Säuren in gleicher Weise einwirkt, und mussten, nachdem die Bestimmung der Molekulargrösse der aus Acetylphenylhydrazid erhaltenen Verbindung dargethan hatte, dass je ein Molekül

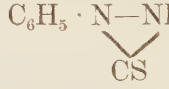
[22]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1240 u. 2456.

des ersteren mit einem Molekül Phosgen in Reaktion getreten war, diese Körper als Derivate des hypothetischen Carbizins angesprochen, und der Acetylverbindung die Formel

zuerteilt werden.

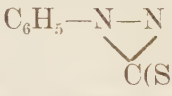
Es war nun von grösstem Interesse, zu untersuchen, ob Thiophosgen in gleicher Weise einwirkt. Allerdings fanden Freund und Goldsmith in der Reaktion die vollständigste Übereinstimmung — die Vermutung aber, dass die so erhaltenen Produkte mit den Fischer'schen Sulfocarbizinen identisch sein würden, bestätigte sich nicht. Es musste also Isomerie vorliegen.

Zunächst wurde in Erwägung gezogen, ob nicht den Fischer'schen Körpern eine andere, als die von ihrem Entdecker angegebene Konstitution zukommen könne. Neben der Sulfocarbizinformel



sind noch denkbar die Formeln

und

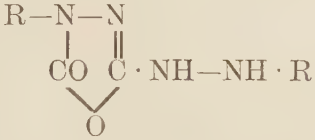


jedoch ist keine von diesen mit den Eigenschaften der Körper in Einklang zu bringen — die erstere würde einem Senföl, die andere einer mercaptanartigen Verbindung entsprechen. Im Hinblick auf die vielen Fälle der Tautomerie, die in den letzten Jahren bekannt geworden waren, musste aber auch in Erwägung gezogen werden, ob nicht die Hydrazide gleichfalls zu den tautomeren Körpern zu rechnen

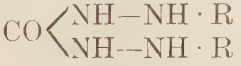
seien. Traf dies zu, so konnten die Freund'schen „Carbizine" eine ganz andere Konstitution besitzen.

Zur Entscheidung der vorliegenden Frage war es notwendig, das Verhalten von Phosgen Körpern gegenüber zu studieren, welche neben zwei oder mehreren Hydrazinresten nur eine Carbonylgruppe enthalten. Bei der durch die Formel

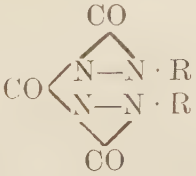
ausgedrückten Konstitution eines solchen Hydrazids — desjenigen der Kohlensäure — durfte man annehmen, dass ein Molekül des Hydrazids mit einem Molekül Phosgen reagieren werde, unter Bildung von Körpern



besass dagegen das Carbazid symmetrische Konstitution



so war durchaus kein Grund ersichtlich, weshalb das Phosgen nur auf einen der beiden gleichwertigen Hydrazinreste einwirken sollte, vielmehr war die Bildung von Körpern



mit aller Bestimmtheit zu erwarten.

Durch eine Reihe interessanter Versuche haben Freund und Kuh festgestellt, dass das Hydrazid in

der That in der erstgenannten Form reagiert[23]). Sie erhielten durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylcarbazid die Verbindung

$$C_{14}H_{12}N_4O_2,$$

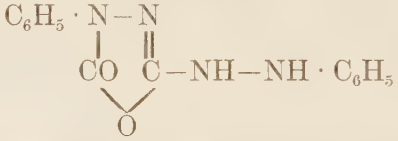
die also aus dem Carbazid

$$C_{13}H_{14}N_4O$$

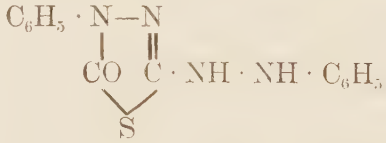
durch Eintritt nur einer Carbonylgruppe entstanden war. Dieselbe präsentierte sich als Hydrazokörper, denn sie wurde sehr leicht — bei der Darstellung schon zum Theil — zu der Azoverbindung

$$C_{14}H_{10}N_4O_2$$

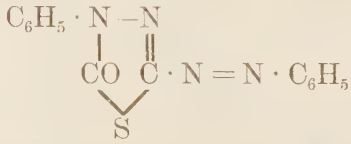
oxydiert; es musste ihr also die Konstitution



zuertheilt werden. Alle Versuche, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosgen eine zweite Carbonylgruppe einzuführen, blieben erfolglos. Diphenylsulfocarbazid verhielt sich ganz analog, es resultierte die Verbindung



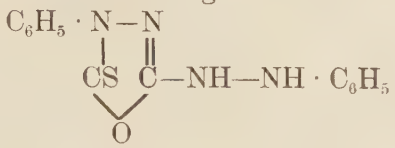
die leicht oxydierbar zu



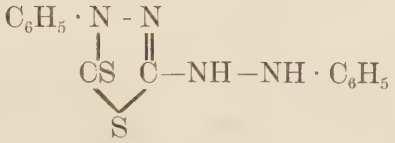
war, und diese letztere Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylsulfo-

[23]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2821; Kuh: Über die Konstitution der sogen. Carbizine. 1890.

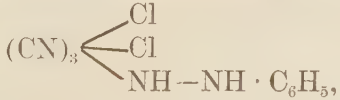
carbazon erhalten. In derselben Weise reagierte Thiophosgen unter Bildung von

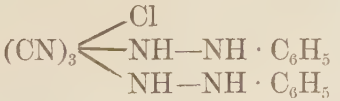


und

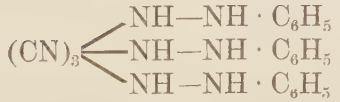


Es konnte demnach kein Zweifel betreffs der Konstitution der Freund'schen Körper mehr obwalten; von Interesse war es jedoch, noch das Verhalten von Phosgen Körpern gegenüber zu studieren, welche wohl Hydrazinreste, aber keine Carbonylgruppe enthalten, um zu erfahren, ob Phosgen unter keinen Umständen auf die Gruppe —NH—NH— einwirkt. Solche Körper sind die von Fries aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin gewonnenen Verbindungen[24])





und



In der That zeigte sich, dass unter keinerlei Bedingungen den Carbizinen entsprechende Körper entstehen; entweder wirkte Phosgen überhaupt nicht oder es führte vollständige Zersetzung herbei. Ganz

[24]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2055.

ebenso verhielten sich andere Hydrazoverbindungen. Somit war bewiesen, dass die Gruppe

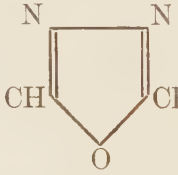
$$— NH—NH —$$

kein geeigneter Angriffspunkt für die Einwirkung von Phosgen ist, eine Ersetzung der Wasserstoffatome durch Carbonyl findet nur statt, wenn eine CO- oder CSgruppe benachbart ist, so dass die tautomere Form

$$C[(O, S)H] = N—NH—$$

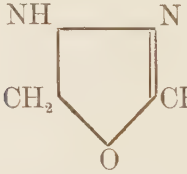
in Reaktion treten kann.

Die Erkennung der Konstitution der Freundschen „Carbizine“ musste selbstverständlich einen Namenswechsel im Gefolge haben. Hantzsch[25]) hat diejenigen stickstoffhaltigen Ringe vom Typus des Pyridins, in denen zwei benachbarte Methingruppen durch ein Sauerstoff- resp. Schwefelatom ersetzt sind, Oxazole bezw. Thiazole genannt. Im Anschluss hieran nannte Freund den Ring

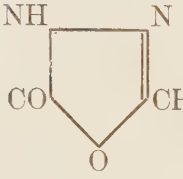


= Oxybiazol.

Daraus ergiebt sich



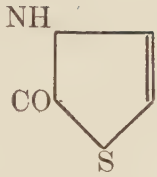
= Oxybiazolin,



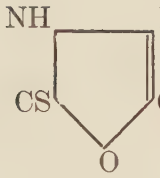
= Oxybiazolon,

[25]) Ann. d. Chem. 249, 1.

und ferner



= Thiobiazolon,



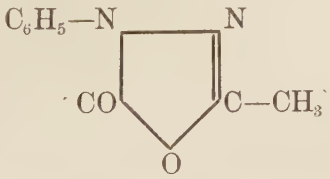
= Pseudo-Thiobiazolon

und

= Dithiobiazolon.

Die Freund'schen Körper sind sonach substituierte Biazolone.

Das Phenylmethyloxybiazolon



ist Ausgangspunkt für die im nachfolgenden experimentellen Theil beschriebenen Arbeiten gewesen. Bekanntlich kann durch Einführung von Nitrogruppen in Anilin der sonst so feste Zusammenhang derart gelockert werden, dass der Amidorest durch Kochen mit Alkali in Form von Ammoniak eliminierbar

wird.*) Beim Anilin ist die Spaltung nach Einführung zweier, bei den Aniliden gar schon einer Nitrogruppe durchführbar, während das nicht substituierte Anilin sich durchaus beständig zeigt. Darnach erschien es nicht unmöglich, dass ein nitriertes Phenylhydrazin durch Alkali in analoger Weise in Nitrophenol und Hydrazin gespalten werde, wenngleich zu bedenken ist, dass das freie Hydrazin ausserordentliche Reduktionsfähigkeit besitzt und daher im Augenblick des Freiwerdens möglicherweise dadurch zerstört wird, dass es auf das zugleich entstehende Nitrophenol einwirkt.

Fischer hat festgestellt, dass, wie übrigens vorauszuschen war, eine direkte Nitrierung des Phenylhydrazins nicht ausführbar ist[26]). Dagegen hat Bischler o- und m-Nitrophenylhydrazin erhalten, indem er vom Nitranilin ausging, dasselbe diazotierte und mit Zinnchlorür und Salzsäure reducierte[27]) — die Paraverbindung in analoger Weise herzustellen, gelang ihm nicht[28]). In den betreffenden Mittheilungen findet sich keine Angabe darüber, ob Bischler bei Synthese seiner Nitrophenylhydrazine die Darstellung des freien Hydrazins im Auge hatte und einen dahin zielenden Versuch unternommen hat.

Dagegen war Michael, der schon einige Jahre früher auf ganz anderem Wege Nitrophenylhydrazin dargestellt hatte, von diesem Gedanken geleitet

*) Eine ähnliche Spaltung von p- und o-Nitrodiazobenzolimid in Stickstoffwasserstoff und Azoxyphenetol erzielten Nölting, Grandmougin und Michel (Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3328), und zwar erhielten sie bei Verarbeitung der Paraverbindung die bessere Ausbeute, während m-Nitrodiazobenzolimid unter keinen Umständen Stickstoffwasserstoff abspaltete.

[26]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1007; Ann. d. Chem. 190, 89.

[27]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 240 u. 2801.

[28]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2815.

worden[29]). Michael behandelte Phenylhydrazin mit Citraconsäure, darauf mit Acetylchlorid und gelangte so zu der Verbindung

$$C_6H_5—N_2—CO \cdot CH_3$$
$$\|$$
$$(CO)_2C_3H_4,$$

einem Hydrazin, in dem sämtliche vier Wasserstoffatome substituiert sind. Diesen Körper konnte er leicht nitrieren; er spaltete darnach die Säurereste durch Behandlung mit Natriumcarbonat wieder ab und gewann so Nitrophenylhydrazin. Die Konstitution desselben liess er jedoch unentschieden. Überhaupt ist die betreffende Mittheilung derart unvollständig, dass sie nicht einmal die Angabe des Schmelzpunktes, viel weniger eine Analyse dieser interessanten Verbindung bringt, auch wird nicht mitgeteilt, ob ein Versuch zur Abspaltung des Hydrazins gemacht wurde. Auch in der späteren Litteratur findet sich keine Notiz mehr über diese Arbeiten, so dass ich angenommen habe, dass Michael dieselben aufgegeben hat. Ich habe darnach nicht für unrecht gehalten, wenn ich versuchte, auf einem ähnlichen Wege das Ziel zu erreichen, das jener sich vorgesteckt hatte. Ueberdies war die Aufgabe insofern präcisiert, als nach Veröffentlichung der Bischler'schen Arbeiten nur mehr die Herstellung der Paraverbindung grösseres Interesse haben konnte.

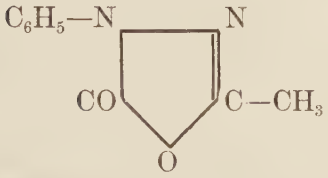
Auf Herrn Dr. Freund's Anregung unternahm ich, die Einwirkung von Salpetersäure auf das erwähnte Phenylmethyloxybiazolon zu studieren. Wirkte die Säure überhaupt nitrierend ein, so war anzunehmen, dass die Nitrogruppe wenigstens zum Theil in Parastellung zu der Biazolongruppe treten werde. Diese Vermutung bestätigte sich; in glatter

[29]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1387.
[30]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 119.

Reaktion erhielt ich sogar ausschliesslich p-Nitrobiazolon und aus diesem auf dem im nachfolgenden Teile beschriebenen Wege p-Nitrophenylhydrazin. Da inzwischen aber nach einem Referat der chem Berichte[30]) Purgotti durch Diazotieren von Nitranilin und Reducieren mit schwefligsaurem Alkali — entsprechend der Fischer'schen Phenylhydrazinsynthese-p-Nitrophenylhydrazin erhalten hat, so habe ich geglaubt, von dem weiteren Studium dieses Körpers absehen zu müssen. Ich stellte noch fest, dass durch energischere Einwirkung von Salpetersäure auf das Biazolon ein Dinitroprodukt erhältlich ist, und wandte mich dann dem Studium des durch Reduktion aus meinem Nitrobiazolon erhaltenen p-Amidophenylmethyloxybiazolons zu. Aus diesem hoffte ich, auf entsprechendem Wege, wie die Nitroverbindung, nun auch das Amidophenylhydrazin gewinnen zu können, sah mich jedoch getäuscht. Allerdings war von vornherein anzunehmen, dass die Verbindung nicht sehr beständig sei. Aus den Bischler'schen Arbeiten geht hervor, dass von den drei Nitrophenylhydrazinen die Paraverbindung die leichtest zersetzliche ist, dass ferner die Amidoverbindungen weniger beständig sind, als die entsprechenden Nitrohydrazine — die Darstellung des m-Amidophenylhydrazins gelang Bischler nicht — sonach ist zu vermuten, dass das p-Amidophenylhydrazin unter allen diesen Verbindungen die geringste Beständigkeit besitzt.

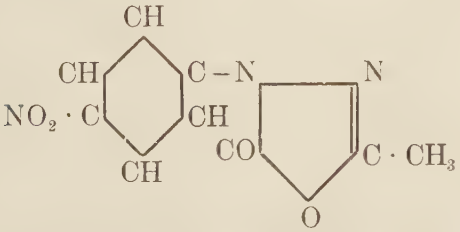
[30]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 119.

Experimenteller Theil.



Phenylmethyloxybiazolon.

Das Phenylmethyloxybiazolon wurde nach dem von Freund und Goldsmith angegebenen Verfahren[31]) dargestellt, mit der Abänderung, dass ich das Phosgen — in Benzol gelöst — im Autoklav auf Acetylphenylhydrazid einwirken liess, wobei der Druck bei 100° 6 - 7 Atmosphären betrug. Es war mir möglich, auf diese Weise 200 g des Hydrazids in einer Operation zu verarbeiten. Die Ausbeute entsprach der Theorie, nach einmaligem Umkrystallisieren war das Präparat zur Verarbeitung genügend rein.



p-Nitrophenylmethyloxybiazolon.

[31]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1244.

Zur Darstellung dieses Präparates schmolz ich das Biazolon und trug es in Stücken von 5—10 g in die durch Kältemischung gekühlte rauchende Salpetersäure ein. Ich liess die Lösung dann stehen, bis sie Zimmertemperatur angenommen hatte, goss sie in Eiswasser, krystallisierte das ausgeschiedene, mit Wasser gewaschene Nitrobiazolon mehrmals aus (50 %) Alkohol um.

Die Nitrierung geht überraschend glatt vor sich und liefert fast theoretische Ausbeute; ein geringer Teil des Biazolons allerdings muss zersetzt werden, da stets der Geruch nach Nitrobenzol auftritt, während das reine Präparat geruchlos ist. Das Nitrobiazolon bildet schwach gelbliche, sich verfilzende, schwer zerreibliche Nadeln, die bei 124° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser — beim Kochen in etwa 2000 Th., bei 15° nur in mehr als 100 000 Th. — leicht in siedendem, schwerer in kaltem Alkohol und in Aether, am leichtesten wird es von Chloroform aufgenommen. Leicht löst es sich auch in concentrierter Salpetersäure, etwas schwerer in Eisessig und Salzsäure und kann aus den beiden letzten Säuren in schönen langen Nadeln krystallisiert werden. Schwefelsäure löst es gleichfalls, diese Lösung wird durch Salpetersäure oder Eisenchlorid nicht auffallend verändert, durch Kaliumdichromat grün gefärbt — Wasser fällt unverändertes Nitrobiazolon wieder aus.

Wenig Nitrobiazolon mit Kalium-, Natrium-, Baryum-, Calciumhydrat oder kohlensaurem Alkali versetzt, giebt beim Erwärmen sofort, langsamer in der Kälte, blutrothe bis violette Färbung, die durch Zusatz von Säuren in gelb übergeht. Selbst in einer Verdünnung von 1:100 000 giebt es noch mit Alkali eine gelbe, beim Erwärmen röthliche, dann verblassende Färbung. Beim Kochen mit verdünntem Baryt- oder Kalkwasser wird die rote Lösung nach

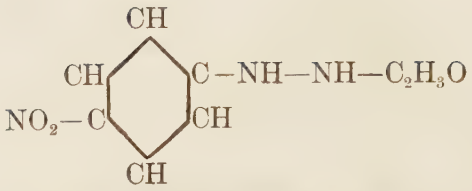
einiger Zeit — nachdem sämmtliches Baryum- oder Calciumhydrat in Carbonat übergeführt ist — gelb. Freies Ammoniak färbt nur braun bis schmutzigrot, Ammoniumcarbonat und ebenso Natriumbicarbonat erst bei längerem Kochen.

Isomere Nitroverbindungen werden nicht gebildet. Aus Alkohol krystallisiert zeigen die aus der letzten Mutterlauge gewonnenen Krystalle noch denselben Schmelzpunkt, dieselbe Krystallform, dasselbe Verhalten gegen Alkali wie die erste Portion; nirgend ist im Verlaufe der weiteren Arbeiten eine Erscheinung aufgetreten, die durch Gegenwart isomerer Verbindungen hätte erklärt werden müssen. Durch Oxydation des Amidobiazolons zu Chinon, durch Zersetzung desselben zu p-Phenylendiamin beim Behandeln mit Salzsäure, wie auch durch Darstellung des p-Nitrophenylhydrazins wird nachgewiesen, dass die Nitrogruppe in Parastellung getreten ist.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,2525 g: 0,4503 CO_2 und 0,0721 H_2O.
II. 0,2218 g: 36,8 ccm N bei 11 ° und 754 mm Druck.
III. 0,2486 g: 39,8 ccm N bei 11 ° und 761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_7N_3O$:	I.	II.	III.
C = 48,87	48,63		
H = 3,17	3,17		
N = 19,00		19,68	19,06
O = 28,96			
100,00 %.			



α-Acetyl-p-Nitrophenylhydrazid.

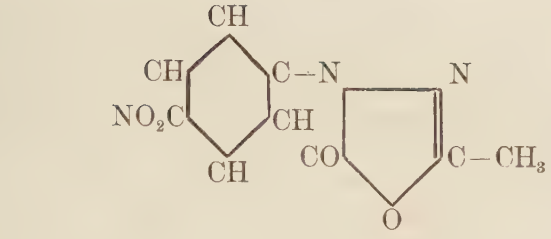
Wird Nitrobiazolon in kalte concentrierte alkoholische Kalilauge eingetragen, so löst es sich sehr reichlich mit intensiv blutroter Farbe, nach einigen Stunden oder bei schwachem Erwärmen gesteht die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Streicht man diesen auf Thon oder lässt den Alkohol abdunsten und übergiesst die rückständigen Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so lösen sie sich unter bedeutender Kohlensäureentwickelung zu einer rein gelben Flüssigkeit, aus der nach kurzer Zeit sich schöne goldgelbe Nadeln abscheiden; dieselben wurden, aus Alkohol umkrystallisiert, der Analyse unterworfen.

I. 0,2872 g gaben 0,5226 CO_2 und 0,1261 H_2O.
II. 0,1865 g gaben 35,05 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

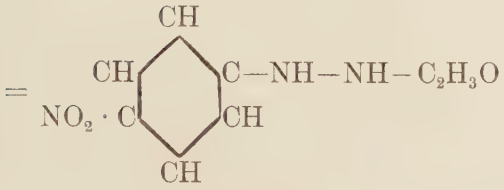
Die erhaltenen Werte entsprechen der Formel des Acetylnitrophenylhydrazids,

berechnet für:	gefunden:	
$C_8H_9N_3O_3$	I.	II.
C = 49,23	49,63	
H = 4,62	4,88	
N = 21,54		21,67
O = 24,62		
100,01 %		

Es hat also durch die Einwirkung des alkoholischen Aetzkali die durch die folgende Gleichung veranschaulichte Spaltung stattgefunden:



+2 KOH



$+K_2CO_3$

Auch bei dieser Operation tritt eine kleine Zersetzung ein, die sich durch Auftreten des Nitrobenzolgeruchs bemerkbar macht, doch ist die Ausbeute fast theoretisch, wenn man nicht zu stark erwärmt und das gebildete Hydrazid nicht zu lange mit dem Alkali in Berührung lässt.

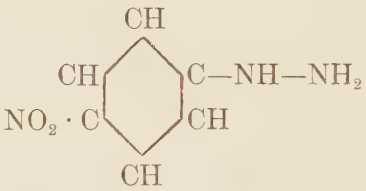
Das reine Präparat bildet schöne goldgelbe Nadeln, die bei 205° schmelzen — unter beginnender Zersetzung —, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Essigäther, fast nicht in Aether, Benzol, Chloroform löslich sind. Auch in Wasser löst sich das Hydrazid nicht sehr schwer, doch wird die Lösung bei längerem Kochen oder tagelangem Stehen theilweise zersetzt. Die Verbindung besitzt dank der Nitrogruppe saure Eigenschaften — eine Erscheinung, wie sie von Kleemann in gleicher Weise bei den Aniliden, Toluididen etc. beobachtet worden ist.[32]) Ich nehme an, dass das Hydrazid auch hier in der Hydroxylform

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH{-}N = C(OH) \cdot CH_3$$

[32]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 336.

auftritt, doch ist die Frage nicht geprüft worden. Das Kalisalz, die oben erwähnte, aus Nitrobiazolon und alkoholischer Kalilauge erhaltene, rote Verbindung ist in Wasser leicht, wenig in Alkohol löslich; sie wird durch Säuren leicht, in verdünnter Lösung schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. Sie konnte nicht genügend rein erhalten werden, um analysiert zu werden.

Offenbar findet auch bei der oben beschriebenen Behandlung des Nitrobiazolons mit wässrigem Alkali, Baryt, Kalk etc. und auch schon bei längerem Kochen mit Wasser die Aufspaltung der Biazolongruppe statt, doch erhält man viel zu verdünnte Lösungen, als dass sich das Hydrazid aus ihnen gewinnen liesse.



p-Nitrophenylhydrazin.

1 g des eben beschriebenen Acetyl-p-Nitrophenylhydrazids wurde in ca. 50 ccm Wasser gelöst und mit 1 g concentrierter Salzsäure eine halbe Stunde im Wasserbade digeriert — bis beim Erkalten keine Krystalle sich mehr ausschieden. Die etwas dunkler und trüber gewordene Flüssigkeit wurde filtriert und mit gesättigter Natriumacetatlösung versetzt. Ich erhielt das Nitrophenylhydrazin in Form eines reichlichen, orangeroten Niederschlags, dasselbe wurde aus (50 %) Alkohol umkrystallisiert und nun in wundervollen roten, glänzenden, bei 157° unter geringer Zersetzung schmelzenden Nadeln gewonnen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, hat inzwischen Purgotti aus p-Nitranilin nach der Fischer-

schen Synthese ein Nitrophenylhydrazin erhalten, das denselben Schmelzpunkt, wie das hier besprochene Präparat aufweist, während von Bischler synthetisiertes o- und m-Nitrophenylhydrazin bei 90 bezw. 93° schmelzen. Ich habe demnach zweifellos die Paraverbindung in Händen und bin vom p-Nitrophenylmethyloxybiazolon ausgegangen.

Die Ausbeute ist bei Verarbeitung von 1 g des Hydrazids eine gute, bei grösseren Mengen muss die Digestion längere Zeit fortgesetzt werden, und wird dann ein grösserer Procentsatz des Präparates unter Eliminierung von Stickstoff und Abscheidung harziger Massen zersetzt.

p-Nitrophenylhydrazin bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure leicht lösliche Salze. In verdünnter Salpetersäure löst es sich in der Kälte schwer, beim Erwärmen wird es, selbst bei Verwendung ziemlich verdünnter Säure, schnell oxydiert. Mit Essigsäure vereinigt es sich nicht. Fehling'sche Lösung wird reichlich reduciert, auch blosses Alkali bewirkt schon in der Kälte Zersetzung.

Es wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,122 g gaben 29 ccm N bei 15° und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_7N_3O_2$	
N = 27,45 %	27,78 %.

Die Anstellung eines kleinen Versuches konnte ich mir nicht versagen. Bekanntlich erhielt Fischer durch Behandlung der Zuckerarten mit essigsaurem Phenylhydrazin seine interessanten Osazone. Die Vermutung, die sich allerdings, wie ich vorweg bemerken will, nicht bestätigte, lag nahe, dass Nitrophenylhydrazin in gleicher Weise reagieren und möglicherweise zu noch schwerer löslichen Verbindungen führen werde. Nachtheilig für diesen

Versuch ist die Färbung des nitrierten Phenylhydrazins, ferner die Eigenschaft, dass es mit Essigsäure sich nicht verbindet und im freien Zustande in Wasser schwer löslich ist, so dass man nur mit verdünnten Lösungen arbeiten kann. Beim Digerieren einer solchen Lösung mit Dextrose bezw. Lactose trat nach mehreren Minuten Trübung, dann flockige Ausscheidung auf, während schwache Gasentwickelung offenbar von tiefergehender Zersetzung herrührend, sich bemerkbar machte. Nach einer Stunde wurde die Digestion unterbrochen, die Lösung filtriert. Beim Erkalten trübte sich diese wieder, doch erfolgte keine Abscheidung von Krystallen.

$C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot C_3H_3N_2O_2$

Dinitrophenylmethyloxybiazolon.

5 g Phenylmethyloxybiazolon wurden unter Kühlung in 25 ccm concentrierter Schwefelsäure gelöst und allmählich mit 25 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wurde eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann das Dinitrobiazolon durch Wasser unter Eiskühlung gefällt, aus (50 %) Alkohol krystallisiert.

Das reine Präparat zeigte fast denselben Schmelzpunkt — 127 ° — wie das Mononitrobiazolon — 124 ° —, dieselbe Krystallform, dieselbe gelblich weisse Farbe, doch ist es etwas leichter zerreiblich und giebt mit Alkali statt der blutroten, eine bräunlich rote, in concentrierter Lösung grünlich braune Färbung. Vor allem widersprach die Ausbeute — 7 g Rohprodukt aus 5 g Biazolon — der Möglichkeit, dass das Monoderivat vorliegen könne, denn diese Ausbeute entspricht, auf Mononitrobiazolon berechnet, 111,5 % der Theorie, dagegen für Dinitrobiazolon 92,5 %. Die daraufhin vorgenommene Elementaranalyse beseitigte den letzten Zweifel. Das Methylphenylbiazolon

verhält sich demnach gegen Salpetersäure anders, als das Citraconsäure - Essigsäure - Phenylhydrazid Michael's, denn dieses lieferte bei gleicher Behandlung ein Mononitroprodukt, aus dem dann das Mononitrophenylhydrazin gewonnen wurde[33]).

Dinitrophenylmethylbiazolon ist in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Eisessig ziemlich leicht löslich, weniger in Aether, Benzol, fast unlöslich in Wasser. In concentrierter alkoholischer Kalilauge löst es sich unter Wärmebildung und schwacher Gasentwickelung, die schon durch gelindes Erwärmen bedeutend gesteigert wird, sehr reichlich mit intensiv grünlichbrauner Farbe.

Nach einiger Zeit scheiden sich dunkle Krystalle ab; übersättigt man die Lösung mit Salzsäure, so erhält man eine unansehnliche, braune, trübe Flüssigkeit.

I. 0,2604 g gaben 0,3910 CO_2 und 0,0529 H_2O

II. 0,3167 g gaben 58,5 ccm N bei 14° und 749 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_6N_4O_6$	I.	II.
C = 40,60	40,95	
H = 2,26	2,26	
N = 21,05		21,46
O = 36,09		
100,00 %		

Die Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Phenylmethylbiazolon ist mir nicht gelungen. Erwärmt man die Lösung des letzteren in dem Gemisch aus Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, oder lässt sie 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so tritt Zersetzung ein. Durch mehrere Minuten

[33]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1387.

langes Kochen des Biazolons mit rauchender Salpetersäure erhielt ich ein dem Dinitroderivat äusserlich ähnelndes Präparat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 119° schmolz und durch die Elementaranalyse als ein Gemenge von Mono- und überwiegend Dinitrobiazolon charakterisiert wurde.

I. 0,2478 g gaben 0,3862 CO_2 und 0,0534 H_2O

II. 0,2120 g gaben 38 ccm N bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet:		Gefunden:
	Mononitrobiazolon	**Dinitrobiazolon**	
C =	48,87	40,60	42,50
H =	3,17	2,26	2,39
N =	19,00	21,05	20,75
O =	28,96	36,09	
	100,00 %	100,00 %	

Versuche zur Abspaltung des freien Hydrazins.

Um zu prüfen, ob durch energische Einwirkung von Alkali auf Mono- oder Dinitrophenylmethyloxybiazolon freies Hydrazin darstellbar sei, wurden folgende Versuche unternommen.

Die Lösung des Nitrobiazolons in alkoholischer Kalilauge wurde

1. direkt,
2. nach Verdünnung mit Wasser

der Destillation unterworfen. In beiden Fällen wurde nach dem Übertreiben allen Alkohols bezw. Wassers der Rückstand, da das Hydrazin schwer flüchtig ist, bis zum Glühen erhitzt, und schliesslich zur Verdrängung der entstandenen Zersetzungsgase Kohlensäure durch das Kölbchen geleitet. Ich erhielt Destillate, welche Fehling'sche Lösung nicht reducierten, also kein Hydrazin enthielten.

3. Nitrobiazolon wurde mit festem Kaliumhydrat geschmolzen. Es trat explosionsartige Zersetzung unter Entwicklung rotbrauner, intensiv riechender Dämpfe ein. Diese wurden in Wasser geleitet, das Kölbchen bis zum Glühen erhitzt, schliesslich Kohlensäure hindurchgeleitet.

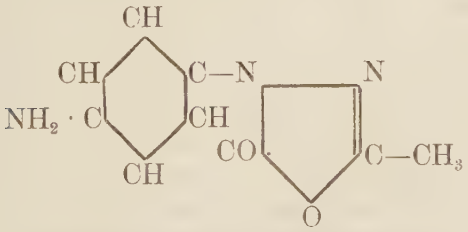
Es wurde kein Hydrazin erhalten.

Obgleich die reichliche Gasentwickelung, welche beim Erwärmen der Lösung des Dinitrobiazolons in alkoholischer Kalilauge erfolgte, die eingetretene Zersetzung offenbarte, wurde doch

4. auch diese Lösung destilliert, um zu untersuchen, ob nicht noch eine geringe Menge Hydrazin zu erhalten sei. Der Rückstand wurde wie bei den früheren Versuchen behandelt.

Auch in diesem Falle war kein Hydrazin nachzuweisen.

Es kann nach diesen Versuchen mit Sicherheit angenommen werden, dass aus p-Nitrophenylhydrazin durch Alkali kein freies Hydrazin erhältlich ist. o- und m-Nitrophenylhydrazin wurden von mir nicht geprüft, doch ist kaum zu vermuten, dass sie sich anders verhalten werden.



p-Amidophenylmethyloxybiazolon.

Die Reduktion des Nitrobiazolons wurde ausgeführt, indem ich dasselbe, fein gepulvert, in Portionen von 25 g mit 125 g concentrierter Salzsäure

und 20 g Zinn im Wasserbade erwärmte. Nach etwa einer halben Stunde trat stürmische Reaktion ein, die gewöhnlich durch Kühlung mit Eiswasser gemässigt werden musste, darnach resultierte eine fast klare gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei gestand. Dieselbe wurde mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, filtriert, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Diese Arbeit dauerte 8—10 Stunden, worauf aus dem Filtrat durch Natronacetat die freie Base abgeschieden wurde.

Die Ausbeute schwankte zwischen 40 und 60 % der Theorie. Nicht besser war dieselbe, wenn die vom Zinn befreite Lösung durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht wurde. Sie färbte sich dabei braun bis violett und nahm chinonartigen Geruch an; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde die Zersetzung verzögert, jedoch nicht ganz gehindert.

Eine noch geringere Ausbeute wurde erzielt, wenn das Zinn unter Erwärmen ausgefällt wurde, eine bessere dagegen, wenn ich mit kleineren Quantitäten arbeitete, etwa 5 g Nitrobiazolon der Reduktion unterwarf.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder Alkohol erhielt ich die Base in farblosen leicht zerreiblichen, bei 125° schmelzenden Nadeln. Dieselben sind in etwa 10 Th. siedenden Alkohols, 30 Th. siedenden, 600 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht auch in siedendem Benzol löslich, schwer in Aether und Chloroform. Concentrierte Schwefelsäure giebt eine farblose Lösung, die durch Salpetersäure grün, dann gelb bis braun, durch Kaliumdichromat schön veilchenblau, durch Eisenchlorid nicht auffallend gefärbt wird.

Die wässrige Lösung färbt Holzpapier gelb bis orange. Bei längerem Kochen derselben tritt theil-

weise Zersetzung ein, sie färbt sich gelb, darnach werden einzelne ölige gelbe bis violette Tröpfchen abgeschieden. Sie reduciert Fehling'sche Lösung nach einigen Minuten oder beim Kochen. Die Lösung im Verhältnis 1 : 1000 giebt mit wenig Chlorkalklösung eine starke schmutzigrote Trübung, die beim Aufkochen oder auf Zusatz von Salzsäure in schmierige Flocken übergeht. Die Lösung 1 : 10000 färbt sich mit Chlorkalk noch intensiv gelb; dieselbe Färbung wird in noch schwächeren Lösungen durch Ätzalkalien langsam oder sofort durch Aufkochen hervorgerufen — Alkalicarbonate wirken ebenso, aber in der Kälte erst nach längerer Zeit. Sämmtliche Lösungen trüben sich allmählich, werden missfarben.

Wird Amidobiazolon aus seinen Salzen durch Ätzalkalien oder Carbonate abgeschieden, so löst es sich nach einigen Minuten in der alkalischen Flüssigkeit wieder mit intensiv gelber Farbe; nach einigen Stunden tritt Zersetzung der Lösung unter Trübung, geringer Gasentwickelung, ein.

I. 0,2759 g gaben 0,5668 CO_2 und 0,1178 H_2O.
II. 0,2928 g gaben 0,6043 CO_2 und 0,1222 H_2O.
III. 0,1722 g gaben 32,2 ccm N bei 12 ° und 740 mm Druck.
IV. 0,1572 g gaben 29,8 ccm N bei 11 ° und 742 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_9H_9N_3O_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 56,54	56,03	56,29		
H = 4,71	4,64	4,64		
N = 21,99			21,60	22,06
O = 16,75				
99,99 %				

Zersetzungsprodukte bei der Darstellung des p-Amidophenylmethyloxybiazolons.

Eine Portion der durch Reduktion des Nitrobiazolons erhaltenen Lösung, aus der nach dem Fällen des Zinns die Hauptmenge des Amidobiazolons in Form seines Chlorhydrats durch Krystallisation gewonnen worden, wurde zur Trockene verdampft.

Es hinterblieb ein reichlicher, brauner, krystallinischer Rückstand, der in Wasser ungemein leicht löslich war. Natronacetat gab in der concentrierten Lösung eine nur unbedeutende Trübung, Kalilauge einen Niederschlag, der sich in mehr Wasser wieder löste und unrein bei 138° schmolz. Ich vermutete Phenylendiamin, reinigte das Chlorhydrat durch wiederholtes Krystallisieren aus concentrierter Salzsäure und unterwarf es der Analyse. Die erhaltenen Werthe bestätigten meine Annahme.

I. 0,2579 g gaben 0,3714 CO_2 und 0,1279 H_2O.

II. 0,2434 g gaben 31,7 ccm N bei 12° und 748 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_{10}N_2Cl_2$	I.	II.
C = 39,78	39,28	
H = 5,52	5,51	
N = 15,47		15,26
Cl = 39,23		
100,00 %		

Der Schmelzpunkt der freien Base entsprach demjenigen der Paraverbindung — 140° (nach anderen Angaben 147°), während o- resp. m-Phenylendiamin bei 102–103° resp. 63° schmelzen. Folgende Reaktionen wurden angestellt:

1. Die salzsaure Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffwasser und wenig Eisenchlorid versetzt — es entstand nach einigen Sekunden eine intensiv

violette Färbung (Lauth'sches Violett), charakteristisch für die Paraverbindung.

2. Die concentrierte salzsaure Lösung wurde mit concentrierter Eisenchloridlösung versetzt. Sie wurde nach einiger Zeit etwas trübe, doch schieden sich keine Krystalle ab — o-Phenylendiamin liefert unter gleichen Bedingungen eine in rubinroten Nadeln krystallisierende Azoverbindung.

3. Eine Spur des Salzes wurde, in Wasser gelöst, mit wenig Natriumnitrit versetzt. Es trat keine Reaktion ein — m-Phenylendiamin giebt intensiv gelbe Färbung.

Es konnte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass p-Phenylendiamin durch Zersetzung des Amidobiazolons entstanden war.

Ausser jener Verbindung konnte noch p-Amidophenylacetylhydrazid nachgewiesen werden, denn Kupfersulfat gab den weiter unten näher beschriebenen schwarz-violetten Niederschlag, der für dieses Hydrazid charakteristisch ist. Wegen seiner und seiner Salze Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Äther, Chloroform etc., sowie wegen seiner Zersetzlichkeit konnte letzteres nicht isoliert werden.

Oxydation des p-Amidophenylmethyloxybiazolons.

1 g des Präparates wurde der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen. Ich erhielt eine etwas trübe, violette, intensiv nach Chinon riechende Flüssigkeit, welche ich mit Äther ausschüttelte. Dieser hinterliess beim Verdunsten gelbe, sich bald bräunende, prismatische Krystalle von erstickendem, jodähnlichem Geruch. Dieselben wurden durch trockenes Kaliumhydrat blau gefärbt, durch concentrierte Salzsäure geschwärzt, durch Bleiessig bräunlich-gelatinös gefällt, in Lösung beim Schütteln mit Luft sehr schnell dunkel gefärbt —

somit als Chinon charakterisiert. Es gelang mir nicht, durch Umkrystallisieren eine kleine Quantität genügend rein zu erhalten, um den Schmelzpunkt bestimmen zu können.

Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit gab nach dem Übersättigen ein ammoniakhaltiges Destillat.

$C_9H_9N_3O_2 \cdot HCl$ · p-Amidophenylmethyloxybiazolon-chlorhydrat

erhielt ich durch Auflösen von 5 g des Amidobiazolons in ca. 50 g absoluten Alkohol, Zusatz von 4 g (25 %) Salzsäure, mehrmaliges Krystallisieren aus (90 %) Alkohol.

Farblose, an der Luft sich rötende Blättchen, die bei etwa 220° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, schon bei längerem Erhitzen auf 100° sich teilweise schwärzen, während ein kleiner Theil sublimiert. Das Präparat ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in siedendem (96 %) Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

I. 0,2235 g gaben 0,3915 CO_2 und 0,0940 H_2O.
II. 0,2447 g gaben 38 ccm N bei 10,5° und 761 mm Druck.
III. 0,2782 g gaben 0,1724 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{10}N_3O_2Cl$	I.	II.	III.
C = 47,47	47,77		
H = 4,39	4,67		
N = 18,46		18,62	
O = 14,07			
Cl = 15,60			15,33
99,99 %			

$(C_9H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Platindoppelsalz.

Wurde die ziemlich concentrierte wässrige Lösung des Amidobiazolonchlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so trat eine reichliche flockige Trübung auf. Auf Zusatz von Alkohol verschwand diese wieder und es schied sich nun das Doppelsalz in gut ausgebildeten goldgelben Prismen ab. Dasselbe ist in Wasser nicht sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol; beim Erhitzen der wässrigen Lösung wird das Platin reduciert. Es ist krystallwasserfrei, schwärzt sich bei höherer Temperatur, schmilzt noch nicht bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure.

0,2852 g gaben 0,0704 Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt = 24,56 %	24,68 %

$(C_9H_9N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4$

p-Amidophenylmethyloxybiazolonsulfat.

3 g Amidobiazolon wurden in 100 ccm (50 %) Alkohol gelöst, mit 5 g (10 %) Schwefelsäure versetzt. Es schied sich sofort eine reichliche Menge lockerer Krystalle ab; dieselben wurden abgesogen, zur Entfernung etwa noch vorhandenen freien Amidobiazolons mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, aus (50 %) Alkohol krystallisiert.

Das Sulfat ist in absolutem, wie (90 %) Alkohol sehr schwer löslich, schwer löslich auch in kaltem Wasser, viel leichter in siedendem, so dass es aus Wasser krystallisiert werden kann. Doch fällt es so stets etwas gefärbt aus, während man es aus verdünntem Alkohol in rein weissen, seidenglänzenden biegsamen Nadeln erhält. Es ist krystallwasserfrei,

schwärzt sich bei höherer Temperatur und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei ca. 250°.

0,3070 g gaben 0,1486 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_9N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4$	
$H_2SO_4 = 20{,}42\,\%$	20,36 %

Um zu untersuchen, ob auch das saure Salz

$$C_9H_9N_3O_2 \cdot H_2SO_4$$

existiere, löste ich 2 g Amidobiazolon in 100 g (50 %) Alkohol und 15 g (10 %) Schwefelsäure. Ich erhielt ein Salz, das den physikalischen Eigenschaften nach mit dem eben beschriebenen identisch sein konnte — eine Schwefelsäurebestimmung bestätigte diese Vermuthung.

0,4505 g gaben 0,2200 g $BaSO_4 = 20{,}54\,\%\,H_2SO_4$.

$C_9H_9N_3O_2 \cdot HNO_3$
p-Amidophenylmethyloxybiazolonnitrat

erhielt ich durch Auflösen von 2 g Amidobiazolon in 20 g absoluten Alkohol und 3 g (25 %) Salpetersäure, Fällen der Lösung durch Zusatz von ca. 100 ccm Aether, Krystallisieren aus absolutem Alkohol. Es bildet ein wenig rötliche, derbe prismatische Krystalle, die in Wasser ungemein leicht, weniger löslich in Alkohol sind und bei 180° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie sich langsam dunkler gefärbt haben.

I. 0,2505 g gaben 0,3945 CO_2 und 0,0935 H_2O.

II. 0,2199 g gaben 40 ccm N bei 9,5° und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{10}N_4O_3$	I.	II.
C = 42,52	42,95	
H = 3,94	4,15	
N = 22,05		21,75
O = 31,50		
100,01 %		

$(C_9H_9N_3O_2)_2 \cdot (COOH)_2$

p-Amidophenylmethyloxybiazolonoxalat

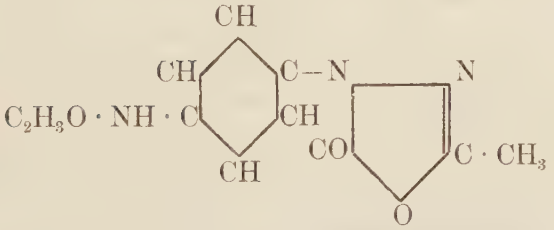
erhielt ich durch Vermischen der wässrigen Lösung des Amidobiazolons mit Oxalsäurelösung in kleinen farblosen, zu lockeren Rosetten vereinigten Nädelchen, die in Wasser und Alkohol auch in der Siedhitze schwer löslich sind, am besten aus Wasser umkrystallisiert werden.

Das Salz schmilzt bei 200 - 201° unter Zersetzung.

I. 0,2802 g gaben 0,5242 CO_2 und 0,1088 H_2O.

II. 0,2086 g gaben 31,5 ccm N bei 13,5° und 756 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{20}N_6O_8$	I.	II.
C = 50,85	51,05	
H = 4,24	4,31	
N = 17,79		17,74
O = 27,12		
100,00 %		



Acetyl-p-amidophenylmethyloxybiazolon.

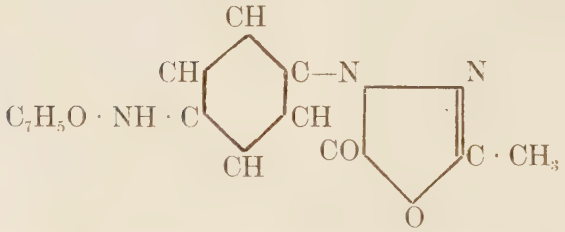
Trockenes Amidobiazolon wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen, wonach sofort Reaktion — erkennbar an der bedeutenden Wärmeentwickelung — eintrat. Das entstandene Produkt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Farblose, bei 194° schmelzende Nadeln, welche sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht, kaum in Äther, in Wasser nur unter teilweiser Zersetzung lösen.

I. 0,2355 g gaben 0,4925 CO_2 und 0,1015 H_2O

II. 0,1580 g gaben 25 ccm N bei 19,5 ° und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{11}N_3O_3$	I.	II.
C = 56,65	57,04	
H = 4,72	4,79	
N = 18,03		18,14
O = 20,60		
100,00 %		



Benzoyl-p-Amidophenylmethyloxybiazolon.

3 g Amidobiazolon wurden in ca. 50 ccm Benzol gelöst mit 1 g Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung trübte sich langsam; ich liess sie eine halbe Stunde stehen, schüttelte sie dann zur Entfernung etwa nicht in Reaktion getretenen Amidobiazolons, sowie des gebildeten Chlorhydrats mit salzsäurehaltigem Wasser aus, sog den Niederschlag ab und krystallisierte ihn aus absolutem Alkohol.

Das Präparat bildet farblose glänzende Täfelchen, die bei 207—208 ° schmelzen und fast nicht in kaltem Alkohol, Wasser, Äther, leichter in siedendem Alkohol löslich sind.

0,2634 g gaben 0,6280 CO_2 und 0,1012 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}N_3O_3$	
C = 65,08	65,02
H = 4,41	4,27

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2O_2 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2O_2 \end{cases}$$

symmetrisches
Di-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid.

3 g Amidobiazolon in 100 ccm Alkohol und 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, darauf mit der alkoholischen Lösung von 1 g Kaliumhydrat versetzt, wurden unter Rückfluss digeriert. Nach etwa einer halben Stunde schieden sich die ersten Krystalle ab, nach drei Stunden schien die Reaktion beendet. Es wurde heiss filtriert, das rückständige Carbamid zur Entfernung anhaftenden Amidobiazolons und Kaliumsulfids mit Alkohol ausgekocht, dann der Analyse unterworfen.

I. 0,1393 g gaben 0,2714 CO_2 und 0,0488 H_2O.
II. 0,2965 g gaben 0,1675 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{19}H_{16}N_6O_4S$	I.	II.
C = 53,77	53,14	
H = 3,77	3,89	
N = 19,82		
O = 15,09		
S = 7,54		7,76
99,99 %		

Das Präparat bildet ein wenig gelbliche, bei 208° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die sich sehr schwer in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Ligroïn, Aceton, Schwefelkohlenstoff lösen — verhältnismässig leicht in Eisessig, aus dem sie aber schlecht krystallisieren. Natronlauge löst das Präparat in der Wärme zu gelber Flüssigkeit, die Fehling'sche Lösung reduciert. Verdünnte Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure lösen nicht, fällen im Gegentheil, wie auch Wasser, die Eisessiglösung.

Beim Kochen des Amidobiazolons mit reinem Schwefelkohlenstoff war nach einer Stunde noch keine Einwirkung wahrnehmbar: auf Zusatz von Alkohol traten nach einer weiteren halben Stunde die ersten Spuren Schwefelwasserstoff auf, doch war die Umsetzung nach 10 Stunden noch nicht beendet.

$$CS\begin{matrix}NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2O_2\\ NH_2.\end{matrix}$$

Mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid.

1 g Amidobiazolonchlorhydrat, 0,5 g Rhodanammonium wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst, die klare Flüssigkeit einige Minuten gekocht, darauf zur Trockene verdampft. Die rückständige Salzmasse wurde mit Wasser aufgenommen. Da nur ein sehr geringer Theil — ca. 0,1 g — ungelöst blieb, musste ich annehmen, dass die Umlagerung des Rhodansalzes in das Carbamid doch nicht erfolgt sei. Ich verdampfte die Lösung daher wiederum zur Trockene, erhitzte den Rückstand mehrere Stunden bei 100 °, nahm in Wasser auf. Ich erhielt jetzt 0,9 g der in Wasser unlöslichen Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Dieselbe war als Thiocarbamid anzusprechen, wurde durch verdünnte Salzsäure in der Kälte nicht zerlegt. Sie bildet feine fast farblose, bei 203 ° unter vollständiger Zersetzung schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser und Äther nicht, in Alkohol nicht sehr schwer löslich sind.

0,2544 gaben 0,4474 CO_2 und 0,0964 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	
C = 48,00	47,96
H = 4,00	4,21

$$CO\begin{cases} NH-C_6H_4\cdot C_3H_3N_2O_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

p-Phenylmethyloxybiazoloncarbamid.

1 g Amidobiazolonchlorhydrat, 0,5 g Kaliumcyanat, beides in wässriger Lösung, wurden mit einander gemischt. Es entstand sofort ein reichlicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen löste; ich kochte eine Viertelstunde, dampfte zur Trockene, zog den Rückstand mit kaltem salzsäurehaltigem Wasser aus, krystallisierte ihn aus Alkohol um.

Das Präparat löst sich in der Kälte nicht in verdünnter Salzsäure, es muss also die Umlagerung des cyansauren Amidobiazolons zu Carbamid vor sich gegangen sein. Es bildet farblose, bei 193° unter beginnender Zersetzung schmelzende Krystalle, die in Siedhitze ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Äther sind.

0,2917 g gaben 0,5445 CO_2 und 0,1124 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$\mathbf{C_{10}H_{10}N_4O_3}$	
C = 51,28	50,91
H = 4,27	4,28

$$CO\begin{cases} NH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_3N_2O_2 \\ NH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_3N_2O_2 \end{cases}$$

symmetrisches

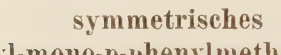
Di-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid.

2 g Amidobiazolon in 50 ccm Benzol gelöst versetzte ich mit einem Überschuss von Phosgen in Benzol — es entstand ein dicker Niederschlag. Ich filtrierte nach einer Stunde, wusch den Rückstand mit Alkohol, dann zur Entfernung des gebildeten Chlorhydrats mit salzsäurehaltigem Wasser. Aus Eisessig krystallisiert erhielt ich darauf das Carbamid in farblosen, feinen, zu Körnchen vereinigten Nadeln,

die bei ca. 290 ° schmelzen, nachdem sie vorher weich geworden sind. Es ist in Benzol, Wasser, Alkohol, Äther fast nicht, auch in Eisessig schwer löslich.

0,2642 g gaben 0,5376 CO_2 und 0,0934 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{16}N_6O_5$	
C = 55,88	55,50
H = 3,92	3,93



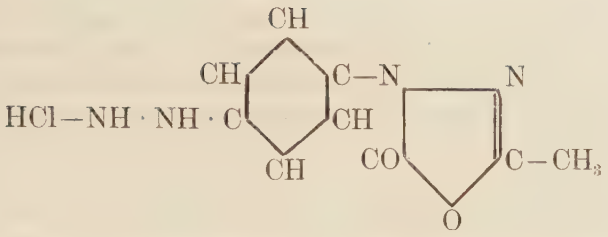
symmetrisches
Monophenyl-mono-p-phenylmethyloxybiazolon-thiocarbamid.

1 g Amidobiazolon in 50 g Alkohol gelöst wurde mit 1 g Phenylsenföl vermischt. Bei schwachem Erwärmen schied sich eine reiche Menge farbloser Krystalle aus, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Das Carbamid bildet rein weisse, glänzende Blättchen, die bei 170 ° schmelzen, in Wasser, Äther nicht, in absolutem Alkohol auch beim Kochen ziemlich schwer löslich sind.

I. 0,2865 g gaben 0,6237 CO_2 und 0,1116 H_2O.
II. 0,2139 g gaben 30,3 ccm N bei 10 ° und 759 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}N_4O_2S$	I.	II.
C = 58,90	59,37	
H = 4,29	4,33	
N = 17,18		16,96
O = 9,82		
S = 9,82		
100,01 %		



p-Phenylhydrazinmethyloxybiazolonchlorhydrat.

3 g Amidobiazolonchlorhydrat in 25 g Wasser und 2 g (25 %) Salzsäure gelöst wurden unter Eiskühlung mit einer concentrierten Lösung von 2 g Natriumnitrit versetzt, darauf unter steter Kühlung in eine concentrierte Lösung von 5 g Natriumsulfit eingetragen. Es entstand eine reichliche orangerote Fällung; ich erwärmte nach Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure, bis sich der Niederschlag gelöst hatte, und die Flüssigkeit fast farblos geworden war, kochte dann mit dem halben Volumen concentrierter Salzsäure. Beim Erkalten schied sich das Hydrazinchlorhydrat in körnigen Krystallen ab; ich reinigte es durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen durch Zusatz des gleichen Volumens Salzsäure.

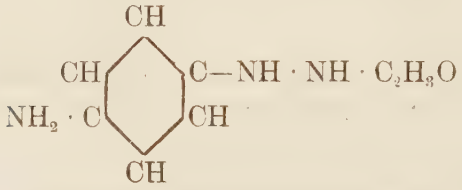
Das Präparat bildet fast farblose, lockere Blättchen, die bei 220° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducieren.

I. 0,2109 g gaben 0.3452 CO_2 und 0,0892 H_2O.

II. 0,1754 g gaben 34,3 ccm N bei 12° und 752 mm Druck.

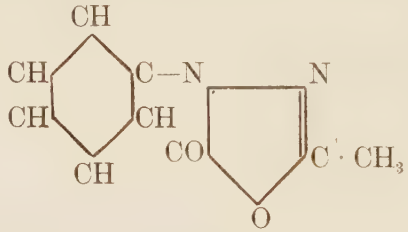
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{11}N_4O_2Cl$	I.	II.
C = 44,54	44,64	
H = 4.54	4,70	
N = 23,09		23,00
O = 13,20		
Cl = 14,64		
100,01 %.		

Die freie Base konnte nicht gewonnen werden, da das Präparat wenig beständig ist. Kalilauge fällt die Lösung des Clorhydrats, doch zersetzt sich der Niederschlag bald — Natriumacetat gab keine Fällung.

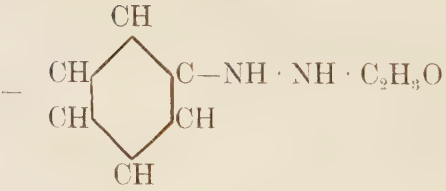


α-Acetyl-p-amidophenylhydrazid.

Schon Freund und Goldsmith haben gefunden, dass die Biazolone beim Kochen mit Sodalösung die Carbonylgruppe abspalten, unter Rückbildung der betreffenden Hydrazine:[34])



$+ H_2O$



$+ CO_2$

Die analoge Spaltung wurde beim Nitrobiazolon, wie ich oben ausgeführt habe, durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erreicht und geht beim

[34]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2458

Kochen des Körpers mit wässrigem Alkali, Alkalicarbonat, Baryum-, Calciumhydrat vor sich.

So war kaum zweifelhaft, dass auch das Amidobiazolon dieselbe Reaktion zeigen werde. Ich habe bereits erwähnt, dass die Base, wenn sie aus ihren Salzen durch Alkali abgeschieden wird, sich binnen kurzer Zeit in der Lauge zu einer klaren gelben Flüssigkeit löst. Was lag näher, als die Vermutung, dass die Spaltung vor sich gegangen und in der Lösung Acetyl-p-amidophenylhydrazid enthalten sei? Die Isolierung dieser Verbindung aber bot unerwartete Schwierigkeit. Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Essig-, Oxalsäure konnten nicht die Abscheidung eines schwerlöslichen Salzes bewirken, auch wurde die Base weder von Äther, noch Benzol, noch Chloroform etc. beim Schütteln mit der alkalischen Lösung aufgenommen. Wurde letztere eingedampft, so trat teilweise Zersetzung ein (schon bei längerem Stehen trübte und bräunte sie sich) und aus dem Rückstand war wieder durch kein Mittel die Base zu extrahieren. Wurde sie vor dem Eindampfen neutralisiert und der Rückstand mit Alkohol digeriert, so war das Resultat gleichfalls ein negatives.

Wird das Amidobiazolon mit concentrierter alkoholischer Kalilauge erwärmt, so löst es sich unter schwacher Gasentwickelung sehr viel reichlicher, als in reinem Alkohol. Nach kurzer Zeit tritt eine schnell zunehmende Trübung auf, die sich als von Kaliumcarbonat herrührend auswies — Beweis dafür, dass in der That die Abspaltung der Carbonylgruppe durch Alkali herbeigeführt wurde — das Filtrat hinterliess beim Eindampfen einen braunen schmierigen Rückstand, aus dem keine Krystalle zu gewinnen waren.

Es schien nicht unmöglich, dass die Spaltung, wie durch Alkali, so auch durch Säure zu bewirken

sei. Ich erhitzte Amidobiazolonchlorhydrat eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure, doch blieb es in der Hauptmenge unverändert. Bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure dagegen erhielt ich eine missfarbene Flüssigkeit, und die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle schienen mir nicht mehr unverändertes Amidobiazolonchlorhydrat zu sein. In der That zeigte die Bestimmung des Schmelzpunktes, dass ein neuer Körper vorliegen müsse, denn während das in Arbeit genommene Chlorhydrat unter Zersetzung bei 220° schmilzt, hatte sich dieser sogar bei 250° nur erst geschwärzt, nicht verflüssigt. Die Substanz war in Wasser ungemein leicht löslich, gab in concentrierter Lösung mit Kalilauge einen Niederschlag, der beim Verdünnen bald wieder verschwand. Auffallend musste mir sein, dass sie Fehling'sche Lösung nur unbedeutend reducierte, und es entstand der Verdacht, dass Phenylendiamindichlorhydrat vorliege. Meine Vermutung bestätigte sich; eine Probe der Verbindung in Schwefelwasserstoffwasser gelöst, gab mit Eisenchlorid intensive, violette Färbung.

Concentrierte wässrige Salzsäure bewirkte dieselbe Zersetzung des Amidobiazolons zu Phenylendiamin.

Einen weiteren Spaltungsversuch stellte ich in der Weise an, dass ich die Base mit Wasser — 1 g zu 50 g — im Schiessrohr drei Stunden lang auf 150° erhitzte. Nach dem Erkalten war das Amin in grossen Krystallen unverändert ausgeschieden, während sich die Flüssigkeit gelblich gefärbt hatte. Ich erhitzte weitere drei Stunden auf 200° und erhielt nun eine tiefviolette, von Krystallen durchsetzte Flüssigkeit, nebst geringem braunroten, amorphen Bodensatz. Die Krystalle erwiesen sich als unverändertes Biazolon. Die Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Säure nicht verändert, durch Alkali miss-

farbig, in ihr war durch die Kupfersulfatprobe Acetyl-p-amidophenylhydrazid nachzuweisen, doch hinterliess sie beim Eindampfen keinen nennenswerthen Rückstand. Der im Rohr enthaltene geringe Bodensatz konnte nicht untersucht werden, da er von keinem Lösungsmittel aufgenommen wurde.

Da sonach auch diese Methode keine Aussicht auf Erreichung des Zieles bot, so kam ich noch einmal auf die Spaltung durch Alkali zurück. War es nicht möglich, das Amidophenylacetylhydrazid in Form einer nicht oder schwer löslichen Verbindung abzuscheiden, so musste ich auf ein Mittel sinnen, um das Alkali, nachdem es die Spaltung herbeigeführt, zu entfernen. Ich griff zum Baryumhydrat, das durch Kohlendioxyd leicht ausfällbar ist, und hatte nun endlich Erfolg.

Eine Schwierigkeit war allerdings noch zu überwinden. Während des Eindampfens der vom Baryt befreiten Lösung (wie jeder Amidophenylacetylhydrazid enthaltenden Flüssigkeit) trat teilweise Zersetzung ein, sie färbte sich stetig dunkler, und schliesslich hinterblieb ein dunkelbrauner Rückstand, aus dem sich nur schwer eine geringe Menge von Krystallen gewinnen liess. Da ich diese Zersetzung der Einwirkung der Luft zuschrieb, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Verdampfens der Übelstand aber nur wenig gebessert wurde, so beschloss ich, die ganze Arbeit unter Abschluss der Luft vorzunehmen.

Ein mit Zu- und Ableitungsrohr versehener Rundkolben von 1 Liter Inhalt wurde mit 5 g Amidobiazolon, 150 g Wasser beschickt, dann Kohlensäure hindurchgeleitet, bis sämmtliche Luft verdrängt war. Hierauf wurde zum Sieden erhitzt (die Luft durch Wasserdämpfe zu verdrängen, geht nicht an, da, wie oben erwähnt, Amidobiazolon längeres Kochen

in wässriger Lösung nicht verträgt), die Zuleitung von Kohlensäure unterbrochen, und unter Beobachtung von Kautelen, wie sie bei der Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser nach Schulze-Tiemann vorgeschrieben sind, eine heisse Lösung von 12 g Baryumhydrat in 50 g Wasser zufliessen gelassen. Es wurde einige Minuten gekocht, dann das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nun wurde am Ableitungsrohr, während stetig Kohlensäure durch den Kolben geleitet wurde, ein Allihn'sches Filterrohr unter Vermittelung eines längeren Gummischlauches angebracht, dieses mittelst eines kurzen Schlauches und Glasröhrchens auf eine Saugflasche gesetzt, die mit der Wasserluftpumpe verbunden war. Es wurde zunächst ein luftverdünnter Raum geschaffen, dann Kohlensäure, schliesslich die Lösung des Hydrazids, die fast farblos war, durchgezogen. Nach beendeter Filtration wurde das Filterrohr, nachdem der Schlauch zwischen ihm und dem Glasröhrchen durch einen Quetschhahn geschlossen war, entfernt, und die Lösung in der Saugflasche im Wasserbade unter Mitwirkung der Wasserluftpumpe zur Trockene verdampft. Es verblieb ein gelber durchsichtiger amorpher Rückstand, der nach dem Erkalten in eine fast farblose Krystallmasse überging und aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Die Ausbeute ist eine nahezu theoretische. Die Spaltung des Amidobiazolons durch Baryumhydrat kann auch in alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Man bringt dann zunächst Baryumhydrat und Alkohol in den Kolben und lässt später die Lösung des Amidobiazolons zufliessen — doch bietet diese Methode keine besonderen Vortheile.

α-Acetyl-p-amidophenylhydrazid bildet farblose, bei 146° unter beginnender Zersetzung schmelzende

Blättchen. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, jedoch nicht hygroskopisch, denn es färbt sich an der Luft allerdings sehr bald gelblich, bewahrt aber seine trockene Beschaffenheit. Die wässrige Lösung des reinen Präparates ist fast farblos, wird aber in Berührung mit Luft sehr bald intensiv gelb, später braun und trübe. Sie giebt mit Kupfersulfat einen schwarzvioletten Niederschlag (in der Verdünnung intensiv violette Färbung) der auf Zusatz von wenig Säure verschwindet, durch Alkali unter Gasentwickelung zersetzt wird, in viel Wasser sich löst. Getrocknet ist derselbe in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnter Salzsäure unlöslich; derselbe konnte nicht genügend rein erhalten werden, um analysiert zu werden Quecksilberchlorid giebt gelbe bis braunrote, Bleisalz gelbe Fällung, beide leicht löslich in Säure; Platinchlorid wird schon in der Kälte, Silbernitrat beim Erwärmen reduciert. Chlorkalk färbt die Lösung dunkler, bewirkt darauf Trübung, Gasentwicklung.

In Alkohol ist das Hydrazid gleichfalls ziemlich leicht löslich, auch diese Lösung färbt sich an der Luft sehr bald gelb bis braun, doch hält sie sich längere Zeit klar und liefert fast farblose Krystalle. Leicht löslich ist es auch in Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Benzol, fast nicht in Benzin, Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

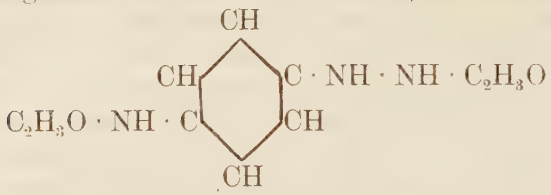
I. 0,2115 g gaben 0,4515 CO_2 und 0,1295 H_2O.

II. 0,1003 g gaben 22 ccm N bei 20° und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_{11}N_3O$	I.	II.
C = 58,18	58,22	
H = 6,67	6,80	
N = 25,45		25,08
O = 9,70		
100,00 %		

Das Hydrazid giebt nur leicht lösliche Salze, die nicht genügend rein erhalten wurden, als dass sie hätten analysiert werden können. In concentrierter Schwefelsäure löst sich das nicht mehr ganz farblose Präparat mit grüner Farbe, Zusatz von Eisenchlorid, Salpetersäure oder Kaliumdichromat zu dieser Lösung bewirken Gelbfärbung und Gasentwicklung.

Dargestellt wurde noch die Acetylverbindung



p-Acetanilidoacetylhydrazid.

Trockenes p-Amidophenylacetylhydrazid wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen, worauf sofort die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung eintrat. Ich liess das überschüssige Anhydrid abdunsten und krystallisierte den Rückstand aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig um.

Ein wenig bräunliche, bei 221° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

I. 0,2130 g gaben 0,4500 CO_2 und 0,1210 H_2O.
II. 0,1030 g gaben 18 ccm N bei 12,5° und 751 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{18}N_3O_2$	I.	II.
C = 57,97	57,95	
H = 6.28	6,35	
N = 20,29		20,48
O = 15,46		
100,00 %		

Versuche zur Darstellung des p-Amidophenylhydrazins.

Um das Acetyl-p-amidophenylhydrazid zu verseifen, wurde dasselbe mit verdünnter und concentrierter, sowohl wässriger, wie alkoholischer Salzsäure, wie auch mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, und zwar unter Einleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes, um den oxydierenden Einfluss der Luft abzuhalten. Ich beschränkte mich darauf, das Reaktionsprodukt mit Fehling'scher Lösung auf seine Oxydationsfähigkeit zu prüfen; in allen Fällen erhielt ich eine nur unbedeutende oder keine Abscheidung von Kupferoxydul. Ich kochte das Hydrazid längere Zeit mit Baryumhydrat unter Luftabschluss, es war keine Veränderung bemerkbar. Ich schmolz es mit krystallisierter Soda, es löste sich in dem Krystallwasser derselben, und diese Lösung mischte sich nicht mit der darunter befindlichen Schicht flüssiger Soda, auch bei anhaltendem Schütteln war keine Einwirkung bemerkbar. Ich erhitzte es einmal mit festem Baryum — ein andermal mit festem Kaliumhydrat und leitete die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser, da es, wenn auch nicht wahrscheinlich, so doch nicht unmöglich ist, dass das p-Amidophenylhydrazin eine destillierbare Verbindung darstellt. Ich erhielt in beiden Fällen sehr schwach alkalisch reagierende Flüssigkeiten, welche Fehling'sche Lösung nicht reducierten, also höchst wahrscheinlich Spuren Ammoniak enthielten; die bei Anwendung von Kaliumhydrat erhaltene zeigte einen intensiven, an Salvei erinnernden Geruch, der auch nach dem Übersättigen mit Salzsäure bestehen blieb.

Schliesslich versuchte ich das p-Amidophenylhydrazin aus dem Nitroderivat durch Reduktion mit

der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure zu erhalten, auch hier ohne Erfolg. Die Reduktion erfolgte beim Erwärmen unter stürmischem Aufbrausen. Nach dem Erkalten schieden sich tafelförmige Krystalle ab, die sich bei etwa 200° schwärzten, bei 280° noch nicht geschmolzen waren, sie reducierten Fehling'sche Lösung nicht und wurden durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Schwefelwasserstoffwasser (Bildung von Lauth'schem Violett) als p-Phenylendiamindichlorhydrat erkannt. Die Flüssigkeit reducierte Kupferlösung ebenso wenig; sie entwickelte beim Erwärmen mit Kalilauge alkalisch reagierende Dämpfe — Ammoniak.

Vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teile während der Zeit von Januar bis November 1892 in der chemischen Abteilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Martin Freund, welcher in liebenswürdiger Weise sich nicht darauf beschränkte, mich in meinen Arbeiten zu fördern, sondern auch bemüht war, mir die Durchführung meiner Studien zu erleichtern, meinen herzlichen Dank auszusprechen.